

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I Exakter Austausch	7
1 Das Vielteilchenproblem	9
1.1 Born-Oppenheimer-Näherung	10
1.2 Das Variationsprinzip	11
1.3 Das Hartree-Fock-Verfahren	12
1.4 Dichtefunktional-Theorie	16
1.4.1 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme	17
1.4.2 Die Kohn-Sham-Gleichungen	18
1.4.3 Levy's <i>Constraint-Search</i> -Formulierung der DFT	21
1.5 Das Austausch-Korrelations-Funktional	22
1.5.1 Definition von Austausch- und Korrelationsenergie in der DFT	22
1.5.2 Lokale Dichtenäherung und verwandte Funktionale	23
1.5.3 Selbstwechselwirkungskorrektur	24
1.5.4 Exakte Darstellung des Austausch-Korrelationsfunktionals als Störreihe	25
1.6 Exakte Austauschpotentiale	28
1.6.1 Das Standard-EXX-Verfahren	28
1.6.2 Das OEP-Verfahren	31
1.6.3 Störungstheoretische Herleitung der OEP/EXX-Gleichung	32
2 Das variationelle EXX-Verfahren	35
2.1 Idee und mathematische Formulierung	36
2.2 Äquivalenz des variationellen Ansatzes zu OEP und Standard-EXX	38
2.3 Variation an Stelle direkter Inversion	39
2.4 Variationelles EXX und Hartree-Fock-Verfahren	40
3 Methoden zur numerischen Beschreibung periodischer Systeme	43
3.1 Symmetrien und periodische Randbedingungen	44
3.2 Numerische Integration in der Brillouin-Zone	45
3.3 Entwicklung nach ebenen Wellen	46
3.4 Näherung der starren Rumpfe	49
3.5 Pseudopotentiale	50
3.5.1 Konstruktion	51
3.5.2 Kleinman-Bylander-Darstellung	53

3.5.3	Nicht-lineare Rumpfkorrektur	53
4	Implementierung	55
4.1	Die Sternheimer-Gleichung	55
4.1.1	Numerische Lösung der Sternheimer-Gleichung: Umformulierung in ein Minimierungs-Problem	56
4.1.2	Minimierungsverfahren	59
4.1.2.1	Methode des steilsten Abstiegs (<i>Steepest Descent</i>)	60
4.1.2.2	Methode der konjugierten Gradienten (<i>Conjugate Gradient</i>)	63
4.1.2.3	Präkonditionierung	65
4.2	Induzierte Ladungsdichte	69
4.3	Minimierung der induzierten Ladungsdichte	69
4.3.1	Mixing, Selbstkonsistenz und Minimierung	72
4.3.2	Pulay-Mixing	74
4.3.3	Präkonditionierung	76
4.4	Der nicht-lokale Austauschoperator in ebenen Wellen	78
4.4.1	Behandlung der Singularität	78
4.4.2	Symmetrisierung	80
4.5	Variationelles EXX als selbstkonsistenter Zyklus	81
4.5.1	Optimierung des Algorithmus	82
4.5.2	Variationelles und Standard-EXX: Ein Vergleich des Iterationsprozesses	85
4.6	Symmetriegenäherte EXX-Methode	86
4.6.1	Exakte Symmetrisierung beim Standard-EXX-Verfahren	87
4.6.2	Symmetriegenähertes Standard-EXX-Verfahren	88
4.6.3	Übertragung auf das variationelle EXX-Verfahren	90
5	Variationelles und Standard-EXX: Ein Leistungsvergleich	93
6	Physikalische Bedeutung der induzierten Ladungsdichte	97
7	EXX-Pseudopotentiale: Linearisierung der Austauschwechselwirkung	101
II	Wannier-Funktionen	109
8	Verallgemeinerte Wannier-Funktionen als lokalisierte <i>ab-initio</i>-Basis im Modell starker Bindung	111
8.1	Verallgemeinerte Wannier-Funktionen	112
8.1.1	Definition	112
8.1.2	Lokalisierung	114
8.1.3	Maximale Lokalisierung	115
8.1.4	Initialisierung	117
8.2	<i>Ab-initio</i> -Parametrisierung im Modell starker Bindung	118
8.3	Lokalisierung <i>kein</i> Maß für die Güte der Basis	119
8.4	Optimierte Wannier-Basen für GaN und InN	124
Zusammenfassung und Ausblick		129

Anhänge	133
A Fourier-Entwicklungen einiger wichtiger Größen	135
A.1 Das Coulomb-Potential	135
A.2 Der nicht-lokale Austauschoperator	135
A.3 Die lineare Antwort	138
B Die Greensche Funktion	140
C Die Sternheimer-Gleichung	143
C.1 Die Sternheimer-Gleichung aus dem Variationsprinzip von Ritz	143
C.2 Entartung	145
C.3 Die Sternheimer-Gleichung mit nicht-hermiteschem H_0	146
D Tensordarstellung der EXX-Methode	149
E Verallgemeinerung des EXX-Formalismus auf N-darstellbare Ladungsdichten	154
F Symmetriegenähertes EXX: Herleitung der variationellen Formulierung	156
G Die OEP/EXX-Gleichung aus dem Vielteilchenansatz von Görling und Levy	158
H Verallgemeinerte Wannier-Funktionen	164
H.1 Translation um einen Gittervektor	164
H.2 Aktualisierung der Überlapp-Matrix	164
H.3 Der Hamilton-Operator in der Darstellung Verallgemeinerter Wannier-Funktionen	165
H.4 Berechnung der Ein-Teilchen-Energien aus der Wannier-Darstellung	166
Literaturverzeichnis	169
Danksagung	177